

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-230953

⑥Int.Cl.⁴
C 22 C 33/04
C 21 C 5/28

識別記号

厅内整理番号
E-8417-4K
Z-6813-4K

⑪公開 昭和62年(1987)10月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑫発明の名称 中・低炭素フェロマンガンの製造方法

⑬特願 昭61-75331

⑭出願 昭61(1986)3月31日

⑮発明者 山本 浩太郎 神戸市須磨区大黒町3-3-26
 ⑯出願人 株式会社神戸製鋼所 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
 ⑰代理人 弁理士 植木 久一

明細書

1. 発明の名称

中・低炭素フェロマンガンの製造方法

2. 特許請求の範囲

高炭素フェロマンガン溶湯を対象とし、酸素ガスの上吹きと酸素および不活性ガスの底吹きによって所定炭素量まで脱炭する第1工程と、酸素ガスの底吹きと不活性ガスの底吹きを併用して所望の炭素量まで脱炭する第2工程からなり、前記第1工程および第2工程の実施途中および／または第2工程の終了後にMn酸化物及び還元剤を添加することによって溶湯中のMn量を調節することを特徴とする中・低炭素フェロマンガンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は高炭素フェロマンガン溶湯を吹鍊して中・低炭素フェロマンガンを製造する方法に関し、詳細には脱炭の進行を2段階に分けて制御することにより、Mn歩留りに悪影響を与えること

なく効率良く目標C量を達成することのできる中・低炭素フェロマンガンの製造方法に関するものである。

【従来の技術】

中・低炭素フェロマンガンを製造する従来の方法は、所謂シリサイド法と呼ばれる方法であって、Fe-Mn合金に対するC及びSiの相互溶解度を利用することによって目標C含有量のSi-Mn溶湯を製造し(電気炉)、これにMn鉱石等のMn酸化物を添加してSi-Mn中のSiを酸化除去するのが常法であった。この方法は電気炉を使用するものである為電力コストの比重が高いという経済上の問題を内包する他、上記酸化除去によって大量に副生するSiO₂を捕足する為の塩基性酸化物(例えばCaO)を同じく大量に使用する必要があり、スラグ量が過大になるという操業上の問題もある。しかも該スラグ中には回収対象となるほどに多くはないけれどもそのまま投棄するには公害発生を惹起する程度の量のMnが混入しているので、スラグ処理に細心

の注意を払わなければならぬという問題も抱えている。

[発明が解決しようとする問題点]

そこで特公昭57-27166号に開示されている様な酸素ガス吹鍊法、即ち高炭素フェロマンガン溶湯を対象としてこれに酸素ガスを吹込み、酸素による脱炭を利用して中・低炭素フェロマンガンに変換するという方法が提案されている。この方法を更に詳細に検討すると、酸素吹込みの実施に先立って高炭素フェロマンガンをその融点より100℃以上高くまで加熱しておき（炉ガスジャケットノズルを使用する）、酸素の吹込みに当たっては1900℃近い高温度に昇温させて脱炭の促進を図り、一方酸素吹きによって形成されるMn酸化物は石灰および珪素合金の添加によって還元回収するという構成が採られている。しかしながらMnは沸点が比較的低く且つ蒸気圧も高いので、上記酸化による損失だけでなく蒸発による損失を考慮する必要があり、電力コストの代りにMn歩留りが低いという面でコスト高を避ける酸素の吹込みを上吹き、底吹き共完全に停止し、その後は底吹不活性ガスによって溶湯の攪拌を行なうと共に、上記脱炭プロセスにおいて形成されたMn酸化物をSi合金やAl等の還元剤を投入することによって還元（Mnを回収）し、中・低炭素フェロマンガンを製造するという方法が提案されている。しかしこの方法で使用される底吹酸素ガス量は上吹酸素ガス量の高々6～7%止まりである為炭素濃度を中・低炭素領域まで下げようとするならば、該炭素濃度領域では脱炭酸素効率が低いことに鑑み、かなりの時間に亘って上底吹き吹鍊を実行しなければならなくなる。従って酸素吹込総量の増大とこれに伴なうMn酸化ロスの増大という問題が顕著になり、該脱炭プロセスに統いてSi合金等によるMn酸化物の回収という工程を付加するにしても、Si合金等の還元剤自身が高価効果であるから、全体として考えれば極めて不経済な方法であると言わざるを得ない。

本発明は従来技術における上記の如き欠点を憂慮してなされたものであって、安価な高炭素フェ

ことができないと考えられている。これに対し特開昭60-56051号では、上底吹きを併行的に実施できる様に構成された反応容器を用い、上吹き酸素ガスによる脱炭を、不活性ガスの底吹きによる搅拌効果を利用して促進し、1830℃止まりの温度で高炭素フェロマンガンを吹鍊する方法が提案されている。この方法によると酸素ガスの上吹きによる脱炭である為、高炭素領域では大きな脱炭酸素効率（供給酸素のうち脱炭反応に費やされた酸素の割合）を期待できるが、中炭素領域から低炭素領域にかけては炭素拡散律速になる為脱炭酸素効率が低下し、目標C濃度へ下る迄の吹鍊時間が長くなると共に、その分過剰の酸素が供給されることとなってMnの酸化損失が増大していくという欠点があった。

更に特開昭60-67608号では底吹きガスの一部を酸素ガスに変更し（残りは不活性ガスのまま）上からと底からの酸素吹きを併用することによって初期段階での脱炭を促進すると共に、所定の中・低炭素領域まで一気に下げてきた段階でロマンガンを原料として吹鍊するという点は踏襲するが吹鍊中のMn酸化をできる限り抑制することによって経済的に中・低炭素フェロマンガンを製造し得る方法を提供しようとするものである。即ち吹鍊中に燃焼するMn量を極力抑制することとしたので、Mn量の低減をMn酸化物や還元剤の投入によって補償するにしても、そのための原材コストを最小限に抑えることのできる吹鍊方法の確立を目的とするものである。

[問題点を解決する為の手段]

本発明者らは、上記従来技術の欠点を分析し、脱炭酸素効率の大きい前期と、脱炭酸素効率の小さい後期にかけて吹鍊方式を制御することを骨子とする本発明を完成した。即ち本発明に係る中・低炭素フェロマンガンの製造方法とは、高炭素フェロマンガン溶湯を対象とし、酸素ガスの上吹きと酸素および不活性ガスの底吹きによって所定炭素量まで脱炭する第1工程と、酸素ガスの底吹きと不活性ガスの底吹きを併用して所望の炭素量まで脱炭する第2工程に分けて吹鍊すると共に、

前記第1工程および第2工程の実施途中および／または第2工程の終了後にMn酸化物及び還元剤を添加することによって溶湯中のMn量を調節する（製品のMn含有率を高める）様に構成した点に要旨を有するものである。従って本発明は高炭素フェロマンガンから出発し、比較的高炭素濃度領域（例えばC濃度：3.0～2.5%）を経て（第1工程）中炭素フェロマンガン（例えばC濃度：1.8～1.7%）に到達（第2工程）する方法と、同じく高炭素フェロマンガンから出発し、一般的な中炭度の炭素領域（例えばC濃度：2.5～1.8%）を経て（第1工程）低炭素フェロマンガン（例えばC濃度：0.85～0.70%）に到達（第2工程）する方法を包含している。そしてMn量の補償については、任意の時点でMn酸化物と還元剤を投入し、吹鍊中に形成されたMn酸化物および追加投入したMn酸化物を還元し、金属Mnとして溶湯中に残留させることとした。尚吹鍊途中でMn酸化物を投入してMnOの活量を高めると、Mnの酸化反応平衡が被酸化方向に傾くのを

またMnOの活量が高いほど上記反応式は右方向に進み易くなつて脱炭が促進される。さらにCの活量が高いほど脱炭が促進される。これらの傾向を総括すると、高炭素フェロマンガンの脱炭吹鍊は、低温側で実施した方が安全であり、低温吹鍊におけるC酸化の低迷はP_{CO}の低下とMn酸化物の投入によって解消する方が有利であるという指針が得られる。尚ここで添加されるMn酸化物としては一般にMn鉱石が使用される。しかしその種類が規定されるものではなく、Mn酸化物を含有するものであれば何でもよい。例えば高炭素フェロマンガンやシリコンマンガンを製造するときに副生するMnスラグやMn電池の廃棄物なども利用できる。但しMn鉱石やMnスラグの様にSiO₂を含有するものを添加するときは、Mn酸化物の活量を高める上でもスラグ層を堆積性に保つ必要があり、CaO等を加えて堆積度を高めることが推奨される。

ところで原料となる高炭素フェロマンガンの製度は、還元電気炉やシャフト炉で製造する場合は

多少とも抑制し、むしろ脱炭を促進するという効果をもたらす。

【作用】

高炭素フェロマンガンを酸素吹鍊によって脱炭しようとする場合の酸化反応を熱力学的に考察してみると、



$$K = \frac{P_{CO} \cdot a_{Mn}}{a_{MnO} \cdot a_C}$$

$$\log K = -12859 / T + 7.91$$

で示される関係が成立することが知られている。

従って低温ではMnの酸化が優先し、高温ではCの酸化が優先するという傾向が認められる。しかしCの酸化によって発生し溶湯の表面に存在するCOの形態を、例えばP_{CO}（COの分圧）という観点から見ると、低温であってもP_{CO}が低ければCの酸化が優先するという傾向も認められる。尚温度に関連して述べると、高温側になるほどMnの蒸発ロスが顕著になるという傾向がある。

これらからの出湯温度、或は精選炉やアーキ炉による再溶解で製造する場合は溶け落ち温度によって夫々定められるが、いずれにしても必要以上の高温はMnの蒸発ロスを招くので可及的に低温であることが望ましく、一般的には1300～1400℃程度で行なわれることになる。従って吹鍊の初期には溶湯温度が低く、またCの活量も高いのでこの点では前記指針に沿っているという利点がある。しかし低温吹鍊におけるMnの酸化反応は必ずしも十分低いという訳ではなく、本発明の第1工程では酸素ガスの上下吹きを併用することとしているので、初期の吹鍊ではCの酸化とMnの酸化がいずれも顕著に進行する。そしてこれらの酸化反応による潜熱は溶湯温度の上昇をもたらし、それに従つて脱炭酸素効率も60～90%に上昇する。

こうして脱炭反応が進行し、フェロマンガン中のC濃度が2%前後まで下ってくると、溶湯温度が高温であるにもかかわらず脱炭酸素効率が低下はじめ、相対的にMnの酸化反応が顕著に進行

する。

従って本発明ではこの段階で酸素の上吹きを中止し、それ以上の脱炭は底吹酸素に主役を負なわせることとする。即ちCの活性が低下した状態での脱炭はCの拡散律速で進行するので第2工程では酸素の底吹きと不活性ガスの底吹きによる緩やかな脱炭を行なわせることとし、脱炭の進行に応じて酸素比率（酸素ガス量／不活性ガス量）を低下させる。最後には不活性ガスの单独底吹きでしめくくることもある。酸素比率が低下した分は不活性ガス吹込量の相対的増大又は絶対的増大によって不活性ガス比率の増大となって現われ、脱炭酸素効率が比較的高レベルに保持されるので、Mn酸化の少ない状態で脱炭が促進され、目標とする炭素レベルまで吹鍊を続行する。尚第2工程中においてもMn酸化物を投入して脱炭の進行に寄与し得ることは言うまでもない。また本発明で使用される不活性ガスとしては一般にArやN₂が利用されるが、底吹ノズルの保護を目的とする場合は炭化水素系ガスの使用も可能であり、もと

よりその種類は本発明を制限するものではない。又酸素底吹きと不活性ガス底吹きは、単管ノズルを介して行なっても良いが、2重管以上の複層ノズルを使用し、内管から酸素ガスを、外管から不活性ガスを交互吹込む様に構成しておけば、ノズルの熱損失防止という意味で好結果が得られる。

以上述べた様に本発明では、炭素濃度の推移または脱炭酸素効率の変化を見合せながら2段階に分けて効率的な脱炭を行なうので、Mnの酸化ロスを可及的に抑制される。しかしながら吹鍊工程中のMn酸化ロスは、これを完全に防ぎ得る派ではない。また吹鍊温度の調節剤として冷却剤（一般に中・低炭素フェロマンガン溶液）を投入する場合があるが、該冷却剤中のMn量が少なければ吹鍊終了時のMn含有量も当然低くなるし、前述の様にMn酸化物の投入が必須要件となっている本発明では吹鍊終了後のMn酸化物量はかなり多くなる。そこで本発明では還元剤を投入（一般的には酸素吹鍊後である方が好ましい）してスラグ中のMn酸化物を還元し溶湯中のMn量を増

大させる様に工夫している。尚上記還元剤としては、フェロシリコン、金属Si、シリコマンガン、金属Ca、金属Al等を非選定的に例示することができる。

尚Mn酸化物は吹鍊の進行中に添加することが推奨されるが、脱炭でのMn酸化物が少ないとときは吹鍊終了後であってもかまわない。

以上で本発明の重要なポイントを説明したが、次に本発明を実施する上で好適な条件を説明する。

まず脱炭の第2工程における不活性ガスの底吹量は、底吹き酸素ガス100容積部に対して20容積部以上とすることが好ましく、20容積部未満であると操作効果の不十分によって脱炭酸素効率の増大が少なくなり、その結果として脱炭の進行が抑制され、結果的にMnの酸化ロスが増大する。従ってより好ましい量は50容積部以上である。しかし不活性ガス量が過剰になると溶湯温度を低下させ、前述の如くMnの酸化が促進される。従って好ましい上限は400容積部であり、

更に好ましい上限は200容積部である。上記は本発明を範囲として述べる場合であつて、目的とするフェロマンガン中の目標C量に応じて増減することが望まれる。例えば中炭素フェロマンガン（たとえばC濃度：1.9～1.7%）を目標とする場合は、第1工程における目標C濃度をたとえば3.0～2.5%とし、第2工程における不活性ガスの底吹量を20～100容積部（対酸素底吹量100容積部）に制御し、一方低炭素フェロマンガン（たとえばC濃度：0.95～0.70%）を目標とする場合は第1工程における目標C濃度をたとえば2.5～1.9%とし、第2工程における不活性ガスの吹込量を50～200容積部（回）に制御することが例示される。

次に該第2工程における溶湯温度の制御を説明する。本発明は目標C濃度を2段階に分けて吹き下げる様に制御しており、第1工程においては中间目標として掲げる所定量の炭素濃度まで一気に脱炭しているので、第2工程において更に所要の炭素濃度まで吹き下げる為の負荷が軽減されてい

る。従って第2工程では溶湯温度を必要以上に高める必要はなく、1800℃以下で十分である。1800℃を超えるとMnの蒸発が盛んになるので回避しなければならない。但し低温になり過ぎると、前述の如くMnの酸化が進行し易くなるのでできる限り高温側、具体的には1650℃以上にして脱炭酸素効率の維持を図り、脱炭の進行に寄与せしめることが推奨される。

上記説明における第1工程から第2工程への切り換点は、C濃度が所定値になることを一応の基準としたが、第1工程の吹鍊中に脱炭酸素効率の推移をチェックしておき、ある値以下（例えば4.0～2.5%）になれば第2工程への制御に切り替えるという風に制御することも本発明の技術的範囲に含まれる。

以上の様に第1工程は上吹酸素を中心とする脱炭を行ない、第2工程では底吹酸素と底吹不活性ガスの協力による脱炭操作を行なう方法を採用し且つMn酸化物の投入によって脱炭に好適な条件を作る様に構成したので、第1図に示す様に、第

2工程における脱炭酸素効率を4.0～5.0%のレベル（破線）に維持することも可能であり、従来の様に1段で最終目標温度まで脱炭していた場合（第1図の実線最終段、脱炭酸素効率：5～1.5%）に比べて効率の良い脱炭を行なうことができる。

【実施例】

実施例1

MgO-C系レンガを内張りした内径600mmの反応容器の容器底部中央に設置した2重管ノズルより、内外管合計0.4Nm³/分のArを吹きながら高炭素フェロマンガン溶浴（第1表参照）450kgを装入した。装入後の溶湯温度は1325℃であった。その後底吹きノズル外管よりArを0.25Nm³/分、内管より酸素0.5Nm³/分の速度で吹き込むと同時に、容器の上部に設置した水冷ランプより酸素を1.5Nm³/分の速度で吹き込み2.2分間吹鍊を行なった。その後上吹き酸素を停止して底吹き吹鍊のみを1.9分間続けた。この間にMn鉱石を60kg、生石灰を30kg少しづつ

添加した。そして吹鍊終了後はAr（0.4Nm³/分）を底吹きしつつフェロシリコン25kgと生石灰25kgを分割投入し、最後に除滓、出湯しメタルを精造した。添加物の成分は第2表に併記した。Arリーン終了時の溶湯の成分組成及び温度は第1表に示す通りでありMn含有量の高い低炭素フェロマンガンを製造できた。また精造したメタルは369kgであり、歩留は75.1%であった。

実施例2

実施例1と同様の反応容器をもちいて脱炭精鍊を行なうにあたり、底吹き2重管ノズルより0.4Nm³/分のArを吹きながら第1表に示した高炭素フェロマンガン溶浴500kgを容器内に装入した。装入後の溶湯温度は1350℃であった。その後底吹きノズルの外管よりArを0.25Nm³/分、内管より酸素を0.5Nm³/分の速度で吹き込むと同時に容器上部に設置した水冷ランプより酸素を1.5Nm³/分の速度で吹き込み2.6分間吹鍊を続行した。この間にMn鉱石40kg、生石灰20kg

を投入した。その後上吹き酸素を停止し、酸素0.5Nm³/分で2.2分間繼續して吹鍊を終了した。この間にMn鉱石20kg、生石灰10kgを分割投入した。吹鍊終了後底吹きノズルよりArのみを内外管合計0.4Nm³/分で吹き込みながら精石15kg、フェロシリコン55.5kg、生石灰84kgを分割投入し、除滓後出湯、精造した。精造終了時のメタル成分は第1表に示すとおりであり、またMn含有量の高い低炭素フェロマンガンが得られた。精造したメタルは474kgで歩留は88.4%であった。尚添加物の成分は第2表に併記した。

（以下余白）

第 1 表

	Mn	C	Si	P	S
高炭素フェロマンガン溶液	76.7	6.7	0.20	0.100	0.005
実施例 1	77.4	0.81	0.23	0.096	0.006
実施例 2	79.3	0.78	0.07	0.110	0.008

(重量%)

第 2 表

フェロシリコン	Si : 73.5, C : 1.54 P : 0.017, S : 0.013
Mn鉱石	T. Mn : 58.7, T. Fe : 3.8 P : 0.07, S : 0.02 CaO : 0.1, SiO ₂ : 4.8 MgO : 0.2, Al ₂ O ₃ : 4.2
生石灰	CaO : 99.0
萤石	CaF ₂ : 98.5, SiO ₂ : 1.0

(重量%)

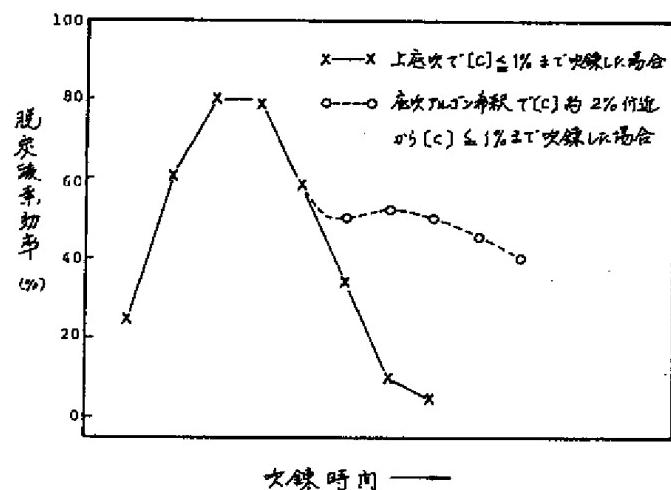
【発明の効果】

本発明は上記の様に構成されているので、脱炭の進行を効果的に制御することができ、従来のシリサイド法や他の酸素脱炭法より経済的に中・低炭素フェロマンガンを製造できる様になった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は上底吹きによる脱炭酸素効率の変化を示す図である。

第1図



出願人 株式会社神戸製鋼所

代理人 弁理士 植木久一

